

22.11.2004

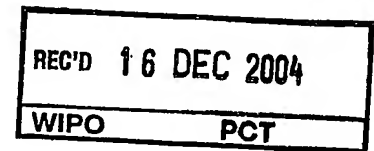
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 9 0 4 5 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 9 0 4 5 5 ]



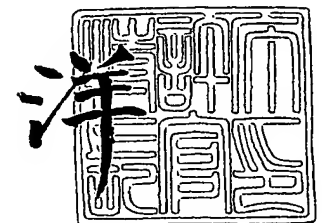
出 願 人                      三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    7 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 1 7 0 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2003-406  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 51/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社  
                    水島工場内  
                    大越 篤  
    【氏名】  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004466  
    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100117891  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 永井 隆  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 025737  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0102335

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

シクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物を加熱溶解する工程を含むことを特徴とする液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記シクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物が、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸および／またはシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物である請求項 1 記載の液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の製造方法で得られる液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物およびその製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物およびその製造方法に関するものである。該液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、塗料、接着剤、成形品、光半導体の封止材用樹脂、あるいは液晶表示装置（LCD）、固体撮像素子（CCD）、エレクトロルミネッセンス（EL）装置等を構成するカラーフィルターの保護膜用塗工液等に好適に使用できる熱硬化性樹脂組成物の硬化剤、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤、可塑剤や潤滑油原料、医薬中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等として有用である。

## 【背景技術】

【0002】

近年、高輝度の青色LEDや白色LEDが開発され、掲示板、フルカラーディスプレイや携帯電話のバックライト等にその用途を広げている。従来、LED等の光電変換素子の封止材料には、無色透明性に優れることからエポキシ基含有化合物と酸無水物硬化剤からなる熱硬化性樹脂組成物が使用されている。かかる光電変換素子に用いられるエポキシ基含有化合物の硬化剤として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物が一般的に使用されており、中でも常温で液状であるメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等が取り扱いの容易さから主に使用されている。

【0003】

従来のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法としては、トリメリット酸を極性溶媒中、表面積 $940\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭に担持したロジウム触媒を用いて分子状水素によって水素化した後、テトラヒドロフランおよび／またはアセトニトリルを溶媒として用いて再結晶して得たcis, cis, cis-シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸を無水酢酸等の無水化試薬を用いて無水化する方法（特許文献1参照）、トリメリット酸アルキルエステルを貴金属系水素化触媒および脂肪族アルコール存在下に加熱して核水素化して得たシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸アルキルエステルをスルホランおよび／またはジメチルスルホキシド溶媒中で加水分解して得たシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸を脱水閉環する方法（特許文献2参照）が開示されているが、いずれも得られたシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物は固体であることが記述されており、液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物製造法は報告されていない。

【特許文献1】米国特許第5412108号明細書

【特許文献2】特開平8-325196号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、取り扱いが容易な液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物、およびその製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、シクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物を加熱溶解することにより、液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】

すなわち、本発明はシクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物を加熱溶解する工程を含むことを特徴とする液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法、および該方法により得られる液状シクロヘキサントリカルボ

ン酸無水物に関するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明の液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物製造方法は、簡便な方法であり、液状で取り扱いが容易なシクロヘキサントリカルボン酸無水物が工業的に有利に得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明で使用する原料はシクロヘキサントリカルボン酸および／または固体のシクロヘキサントリカルボン酸無水物である。具体的にはシクロヘキサントリカルボン酸としては、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸およびシクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸が挙げられ、シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸-3, 5-無水物およびシクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸-2, 3-無水物が挙げられる。中でも、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸およびシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物が好ましい。これらの化合物は単独で使用してもいいし、或いは混合で使用しても良い。

【0009】

これら本発明の製造方法の原料となるシクロヘキサントリカルボン酸はベンゼントリカルボン酸を直接水素化する方法、ベンゼントリカルボン酸エステルを水素化する方法、ベンゼントリカルボン酸アルカリ金属塩を水素化する方法等何れの製造方法で得られたものでも使用できる。また本発明の製造方法の原料となるシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、シクロヘキサントリカルボン酸を、無水酢酸等の無水化剤を使用して無水化する方法、加熱により無水化する方法等何れの製造方法で得られたものでも使用できる。

【0010】

本発明の液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、前記原料、例えばシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸を加熱溶融させることにより製造することができる。前記原料を加熱溶融することにより、シクロヘキサントリカルボン酸を原料とした場合には無水化および異性化が起こり、また、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を原料とした場合には異性化が進行し、液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物が得られる。

加熱溶融時の圧力は大気圧、減圧、加圧のいずれの条件でもよいが、無水化により生じる生成水の除去の容易さから大気圧または減圧が好ましい。

加熱溶融時の温度は、原料のシクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物が溶融する温度であればよいが、低温では無水化反応および異性化反応の速度が小さく、高温では脱炭酸反応等の副反応が生成しやすくなることから、180℃から300℃であることが好ましく、190℃から280℃であることが更に好ましい。

加熱溶融時間は温度により異なるが、生産効率の面から24時間以内が好ましく、10時間以内が更に好ましい。加熱溶融は、回分式、連続式の何れで行ってもよい。

【0011】

本発明の液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、LED、半導体レーザー等の発光素子、光導電素子、ホトダイオード、太陽電池、ホトトランジスタ、ホトサイリスタ等の受光素子、ホトカプラー、ホトインタラプター等の光結合素子で代表される光電変換素子の絶縁封止材料、液晶等の接着剤、光造形用の樹脂、更にプラスチック、ガラス、金属等の表面コーティング剤、装飾材料等の透明性を要求される用途にも用いることができる。さらに本発明の熱硬化性樹脂組成物は、ポッティング、注型、フィラメントワインディング、積層等の従来公知の方法で2mm以上の厚みの絶縁封止や成型物にも適用可能である。具体的には、モールド変圧器、モールド変成器（変流器（CT）、零層変流器（ZCT）、計器用変圧器（PT）、設置型計器用変成器（ZPT））、ガス開閉部品（絶縁スペーサ、支持碍子、操作ロッド、密閉端子、プッシング、絶縁柱等）、固体絶縁開閉器

部品、架空配電線自動化機器部品（回転碍子、電圧検出要素、総合コンデンサ等）、地中配電線機器部品（モールドジスコン、電源変圧器等）、電力用コンデンサ、樹脂碍子、リニアモーターカー用コイル等の重電関係の絶縁封止材、各種回転機器用コイルの含浸ワニス（発電器、モーター等）等にも用いることができる。また、フライバックトランス、イグニッションコイル、ACコンデンサ等のポッティング樹脂、LED、ディテクター、エミッター、フォトカプラー等の透明封止樹脂、フィルムコンデンサー、各種コイルの含浸樹脂等の弱電分野で使用される絶縁封止樹脂にも用いることができる。その他、積層板や絶縁性が必ずしも必要でない用途として、各種FRP成型品、各種コーティング材料、接着剤、装飾材料等に使用される熱硬化性樹脂組成物の硬化剤、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤、可塑剤や潤滑油原料、医農薬中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等に用いることができる。

#### 【実施例】

##### 【0012】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定して解釈されるものではない。

##### 【0013】

#### <実施例1>

温度計、攪拌機、コンデンサー、温度制御装置を備えた四つ口フラスコに、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸100部を仕込み、窒素ガス流通下250℃で3時間加熱溶解を行い、淡黄色透明液状のシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物を得た。原料のシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸基準の無水化率は95%、得られた液状シクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物の60℃における粘度は14.6 Pa・sであった。

##### 【0014】

#### <比較例1>

温度計、攪拌機、コンデンサー、温度制御装置を備えた四つ口フラスコに、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸100部、および無水酢酸800部を仕込み、窒素ガス流通下120℃で1時間加熱攪拌して無水化した。エバポレーターで無水酢酸および酢酸を留去して得られたシクロヘキサン-1, 3, 4-トリカルボン酸-3, 4-無水物は白色固体であった。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0015】

本発明の液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、塗料、接着剤、成形品、光半導体の封止材用樹脂、あるいは液晶表示装置（LCD）、固体撮像素子（CCD）、エレクトロルミネッセンス（EL）装置等を構成するカラーフィルターの保護膜用塗工液等に好適に使用できる熱硬化性樹脂組成物の硬化剤、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤、可塑剤や潤滑油原料、医農薬中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 取り扱いが容易な液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 シクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物を加熱溶融する工程を含むことを特徴とする液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法、および該方法により得られる液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物。

【選択図】 無

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-390455
受付番号	50301915802
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年11月21日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年11月20日



特願 2 0 0 3 - 3 9 0 4 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社